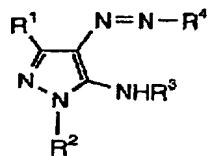


[Claim 1] An ink composition comprising at least one dye selected from water-soluble dyes represented by the following general formulas (1) to (3) and at least one water-soluble organic solvent:

General Formula (1)

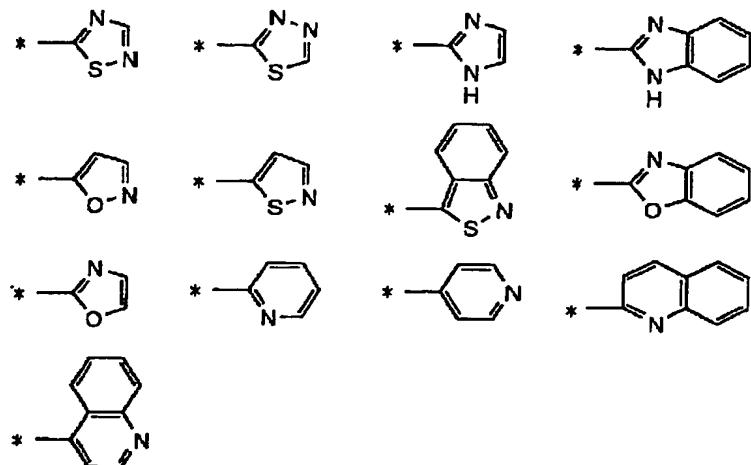
[Formula 1]



(In general formula (1) R¹, R², and R³ each independently represent a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aralkyl group, an aryl group, an alkylthio group, an arylthio group, or an ionic hydrophilic group. R⁴ represents a heterocyclic group which is selected from the following heterocyclic groups of Group 1 and may be substituted. However, the water-soluble dyes represented by general formula (1) have at least one ionic hydrophilic group in molecules.)

Heterocyclic Groups of Group 1

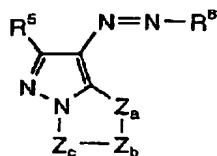
[Formula 2]



Mark * indicates a connecting site.

General Formula (2)

[Formula 3]

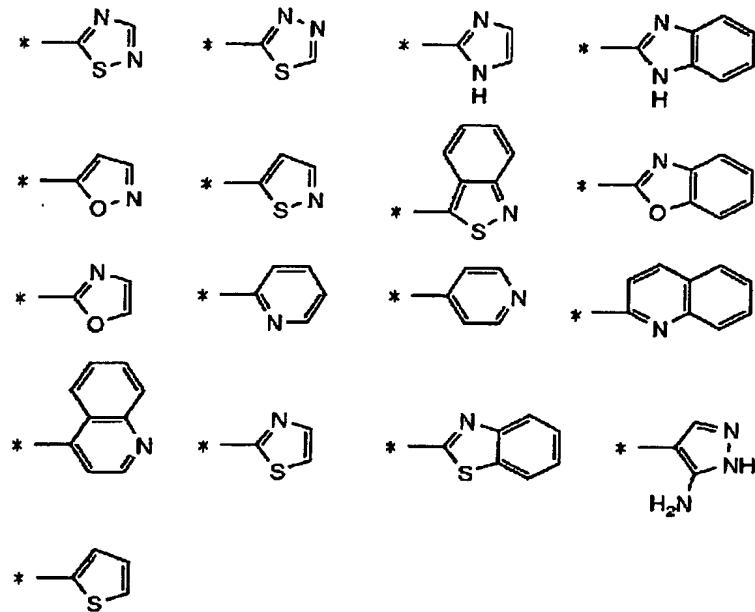


(In general formula (2) R^5 represents a hydrogen atom, a cyano group, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aralkyl group, an aryl group, an alkylthio group, an arylthio group, or an ionic hydrophilic group. Z_a represents $-N=$, $-NH-$, or $-C(R^{11})=$. Z_b and Z_c each independently represent $-N=$ or $-C(R^{11})=$. Herein, R^{11} represents a hydrogen atom or a non-metallic substituent group. R^6 represents a heterocyclic group which is selected from the following heterocyclic groups of Group 2 and may be substituted. However, the water-soluble dyes represented by

general formula (2) have at least one ionic hydrophilic group in molecules.)

Heterocyclic Groups of Group 2

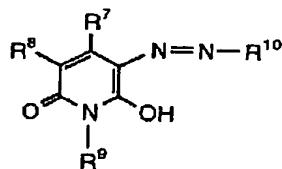
[Formula 4]



Mark * indicates a connecting site.

General Formula (3)

[Formula 5]

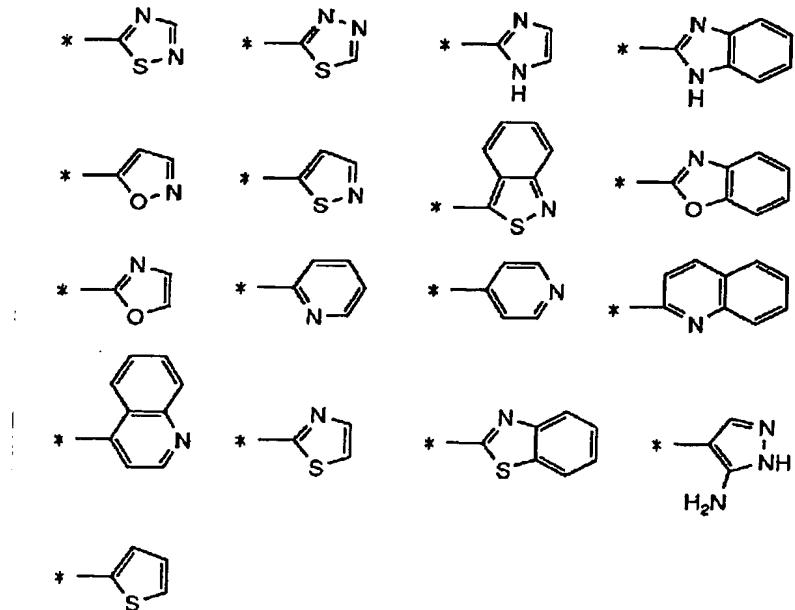


(In general formula (3) R⁷ and R⁹ each independently represent a hydrogen atom, a cyano group, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aralkyl group, an aryl group, an alkylthio group, an arylthio group, or an ionichydrophilic group. R⁸ represents a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkoxy group,

an aryl group, an aryloxy group, a cyano group, a acylamino group, a sulfonylamino group, an alkoxy carbonylamino group, an ureido group, an alkylthio group, an arylthio group, an alkoxy carbonyl group, a carbamoyl group, a sulfamoyl group, a sulfonyl group, an acyl group, an alkylamino group, an arylamino group, a hydroxy group, or an ionic hydrophilic group. R^{10} represents a heterocyclic group which is selected from the following heterocyclic groups of Group 3 and may be substituted. However, the water-soluble dyes represented by general formula (3) have at least one ionic hydrophilic group in molecules.)

Heterocyclic Groups of Group 3

[Formula 6]



Mark * indicates a connecting site.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-41162

(P2003-41162A)

(43)公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E 2 H 0 8 6

B 4 1 M 5/00

C 0 9 B 29/36

4 J 0 3 9

C 0 9 B 29/36

29/48

29/48

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 28 頁)

(21)出願番号

特願2001-224806(P2001-224806)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日 平成13年7月25日 (2001.7.25)

(72)発明者 西田 伸洋

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 藤原 淑記

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 インク組成物

(57)【要約】

【課題】吐出安定性および間欠吐出安定性が高く、色相、耐候性および画質が改善され、記録紙上でのインク乾燥速度が速いインクジェット記録用インク組成物の提供、さらには良好な吐出安定性および間欠吐出安定性の基で、優れた色相、耐候性および画質の画像を与えるインクジェット記録方法を提供すること。

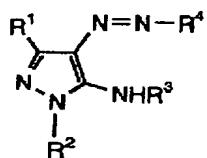
【解決手段】特定構造を有する染料が水性媒体中に溶解または分散しており、かつ水溶性有機溶剤を含有するインク組成物およびこのインク組成物を用いたインクジェット記録方法。

【特許請求の範囲】

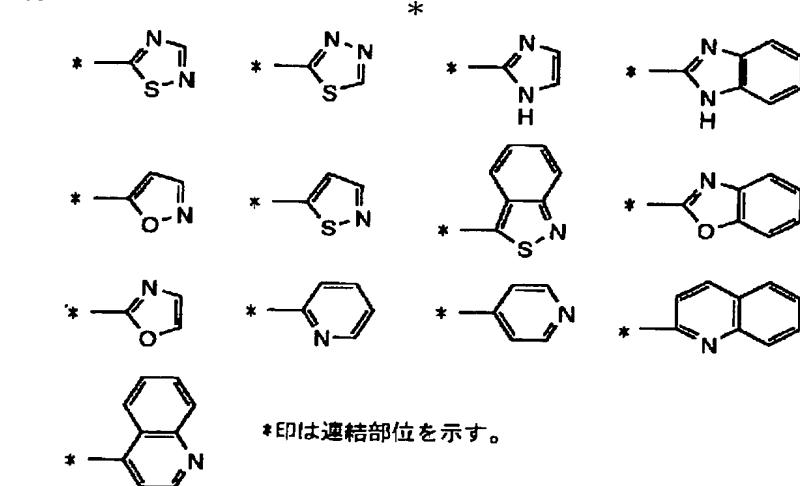
【請求項1】 下記一般式(1)～(3)で表される水溶性染料から選択される少なくとも1種と、少なくとも1種の水溶性有機溶剤とを含有することを特徴とするインク組成物。

一般式(1)

【化1】



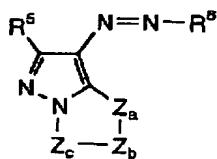
10 【化2】



*印は連結部位を示す。

一般式(2)

【化3】

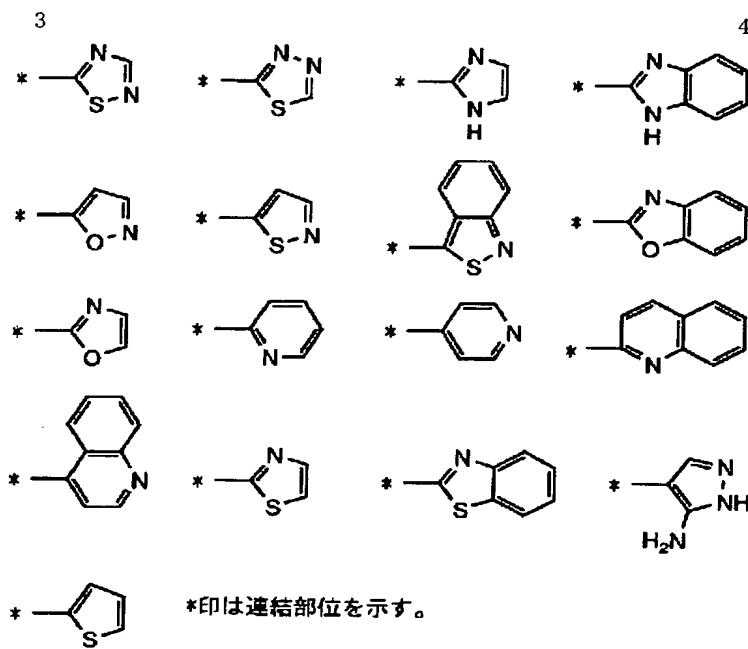


(一般式(2)中、R⁵は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性

親水性基を表す。Z aは、-N=、-NH-、または-C (R¹¹)=を表す。Z bおよびZ cは、各々独立して、-N=または-C (R¹¹)=を表す。ここで、R¹¹は水素原子または非金属置換基を表す。R⁶は、下記複素環基の群2から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式(1)で表される水溶性染料は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。)

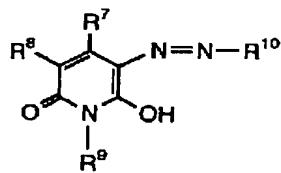
30 複素環基の群2

【化4】



一般式 (3)

【化5】

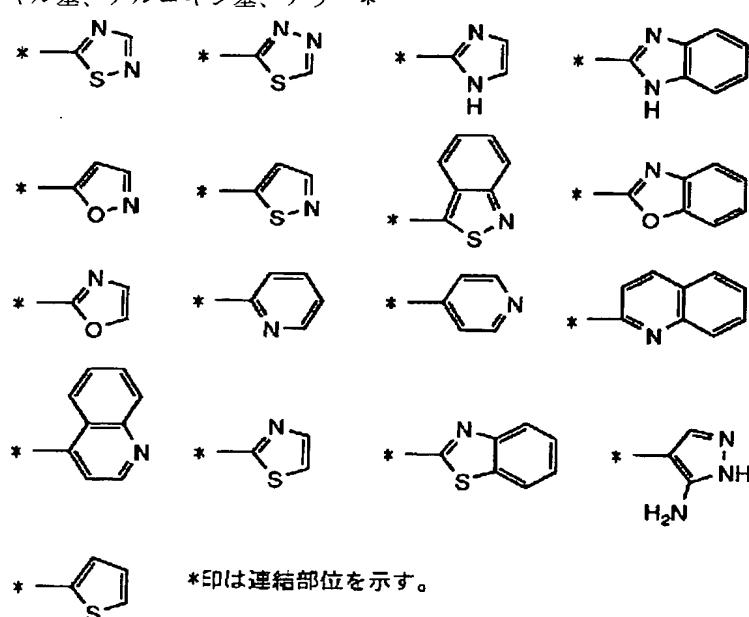


(一般式 (3) 中、R⁷およびR⁹は、各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。R⁸は、水素原
子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリー*

*ル基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、
20 スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、
ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコ
キシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル
基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリ
ールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基
を表す。R¹⁰は、下記複素環基の群3から選ばれる置換
されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式 (3)
で表される水溶性染料は、分子中に少なくとも1つのイ
オン性親水性基を有する。)

複素環基の群3

30 【化6】



【請求項2】 水溶性有機溶剤が下記一般式(I)で表50されることを特徴とする請求項1に記載のインク組成

物

一般式 (I) : $R^7O (R^8O)_nH$

(式 (I) 中、 R^7 は炭素数1～4のアルキル基、 R^8 は炭素数2または3のアルキレン基、 n は2～5の整数を表す。)

【請求項3】 水溶性有機溶剤の含有量がインク組成物に対して1～70質量%であることを特徴とする請求項1または2に記載のインク組成物

【請求項4】 さらに界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のインク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項6】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、

インク滴が請求項1～4のいずれかに記載のインク組成物からなることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、記録画像の品質が高く、吐出安定性に優れ、しかも得られた画像の保存性に優れたインクジェット記録用に用いられるインク組成物およびこのインク組成物を用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピューターの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(溶融型)インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を検索することは、極めて難しい。特に、良好なイエロー色相を有し、光堅牢性に優れた着色剤が強く望まれている。

【0004】既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているが、未だに全ての要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス(C. I.)番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。特開平2-212566号公報には、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット用インクが開示されている。しかし、同公報で用いている染料は、色相の改善と光堅牢性が不十分である。同公報に記載の色素には、湿熱堅牢性にも問題がある。また、特開平4-22714号公報には、感熱転写用色素として、チアジアゾリルーアゾーピラゾールイエロー色素が示されているが、この色素は、水溶液への溶解性が不十分であり、インクジェット用水溶性インクとしては使用することができない。

【0005】また一方、従来のインクジェット記録用インクでは特公平2-2907号公報のように湿潤剤としてグリコールエーテルを用いたり、特公平2-3837号公報のように染料溶解促進剤として用いられた例が多かった。

【0006】しかし、従来の技術ではインクの紙に対する浸透性が不十分な場合が多く、印字の乾燥に時間がかかるため連続印字したときに、印字した紙上のインクが乾きにくいためすぐに重ねることができないという欠点を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、吐出安定性および間欠吐出安定性が高く、色相、耐候性および画質が改善され、記録紙上でのインク乾燥速度が速いインクジェット記録用インク組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、良好な吐出安定性および間欠吐出安定性の基で、優れた色相、耐候性および画質の画像を与えるインクジェット記録方法を提供することにある。

【0008】

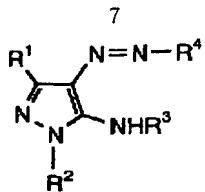
【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記構成のインク組成物およびインクジェット記録方法により達成される。即ち、本発明は下記のインク組成物およびインクジェット記録方法である。

1. 染料が水性媒体中に溶解または分散しており、少なくとも1種の水溶性有機溶剤を含有するインク組成物であって、該染料が下記一般式(1)～(3)で表される水溶性染料から選択される少なくとも1種であることを特徴とするインク組成物。

一般式(1)

【0009】

【化7】



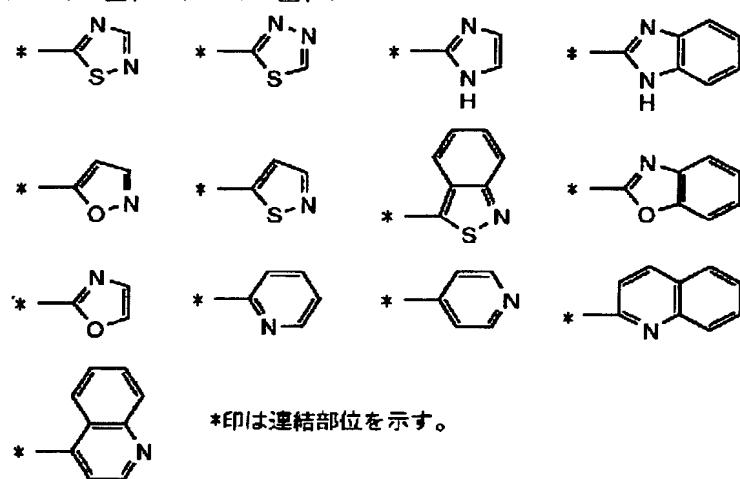
【0010】(一般式(1)中、R¹、R²およびR³は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、ア*

8
*リール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。R⁴は、下記複素環基の群1から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式(1)で表される水溶性染料は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。)

複素環基の群1

【0011】

【化8】

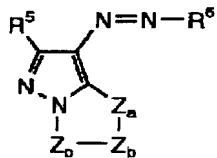


*印は連結部位を示す。

【0012】一般式(2)

【0013】

【化9】



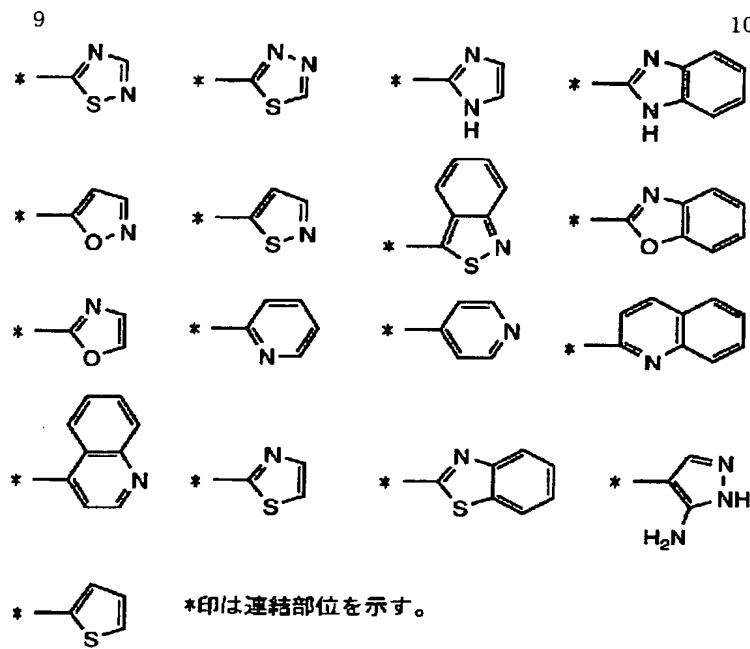
【0014】(一般式(2)中、R⁶は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ま

たはイオン性親水性基を表す。Zaは、-N=、-NH-、または-C(R¹¹)=を表す。ZbおよびZcは、各々独立して、-N=または-C(R¹¹)=を表す。ここで、R¹¹は水素原子または非金属置換基を表す。R⁶は、下記複素環基の群2から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式(1)で表される水溶性染料は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。)

30 複素環基の群2

【0015】

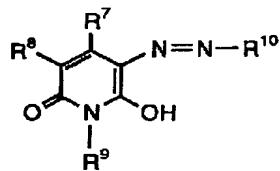
【化10】



【0016】一般式(3)

【0017】

【化11】



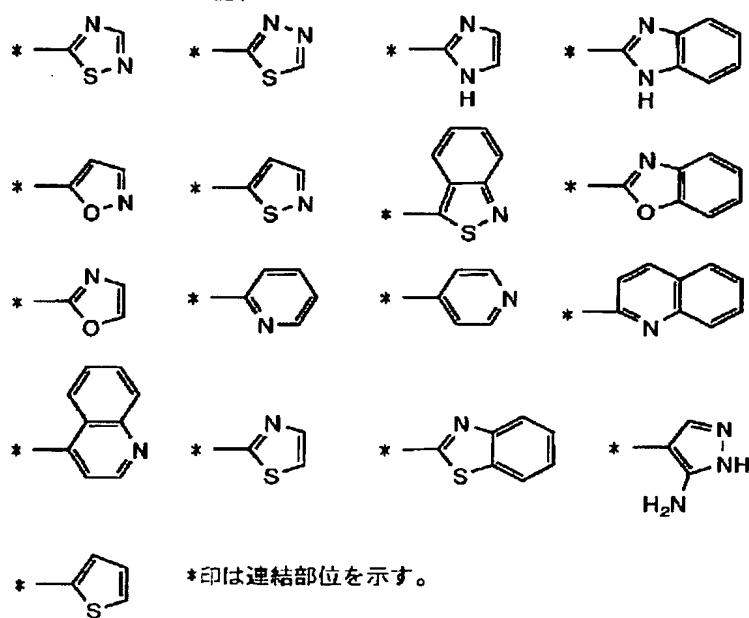
【0018】(一般式(3)中、R⁷およびR⁹は、各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。R⁸は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコ

*キシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、ア
20 シルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表す。R¹⁰は、下記複素環基の群3から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式(3)で表される水溶性染料は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。)

複素環基の群3

30 【0019】

【化12】



【0020】2. 水溶性有機溶剤が下記一般式(I)で表されることを特徴とする上記1に記載のインク組成物。

一般式(I): $R^7O(R^8O)_nH$

(式(I)中、 R^7 は炭素数1~4のアルキル基、 R^8 は炭素数2または3のアルキレン基、 n は2~5の整数を表す。)

3. 水溶性有機溶剤の含有量がインク組成物に対して1~70質量%であることを特徴とする上記1または2に記載のインク組成物

4. 界面活性剤を含有することを特徴とする上記1~3のいずれかに記載のインク組成物。

5. 上記1~4のいずれかに記載のインク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

6. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が上記1~4のいずれかに記載のインク組成物からなることを特徴とするインクジェット記録方法。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明のインク組成物は、上記一般式

(1)~(3)で表される水溶性染料から選択される少なくとも1種を含有する。上記一般式(1)~(3)で表される水溶性染料は、光堅牢性が良好であるとともに、色相が良好であるという特長を有する。前記一般式

(1)~(3)で表される染料の中でも、特にイエローは、吸収スペクトルのピークがシャープな形状を示し、好ましい。さらに、染料の水溶液の吸収スペクトルの λ_{max} (nm)の吸光度 $I_{\lambda_{max}}$ と、 $\lambda_{max}+70$ (nm)の吸光度 $I_{\lambda_{max}+70}$ との比($I_{\lambda_{max}+70}/I_{\lambda_{max}}$)が、0.2以下であるイエロー染料が好ましい。

【0022】一般式(1)~(3)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、および R^9 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、および R^9 が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。該アルキル基としては、炭素原子数が1~12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、および4-スルホブチルが含まれる。

【0023】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、および R^9 が表

すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、炭素原子数が5~12のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシルが含まれる。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、および R^9 が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、炭素原子数が7~12のアラルキル基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル、および2-フェネチルが含まれる。

【0024】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、および R^9 が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、炭素原子数が7~12のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル、およびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0025】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、および R^9 が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基としては、炭素原子数が1~12のアルキルチオ基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、および R^9 が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。アリールチオ基としては、炭素原子数が6~12のアリールチオ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールチオ基の例には、フェニルチオ基およびp-トリルチオが含まれる。

【0026】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、および R^9 が表すイオン性親水性基には、スルホ基、ホスホノ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。なかでも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、アンモニウムイオン、および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0027】一般式(3)中、 R^8 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ

ニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表す。

【0028】 R^s が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。 R^s が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基は、炭素原子数が1～12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-ースルホプロピルおよび4-ースルホブチルが含まれる。

【0029】 R^s が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキシプロポキシが含まれる。 R^s が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、炭素原子数が7～12のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニルおよび*m*-(3-ースルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0030】 R^s が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ、*p*-メトキシフェノキシおよび*o*-メトキシフェノキシが含まれる。 R^s が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセトアミド、プロピオニアミド、ベンズアミドおよび3,5-ジスルホベンズアミドが含まれる。

【0031】 R^s が表すスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基および無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のスルホニルアミノ基が好ましい。スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ、およびエチルスルホニルアミノが含まれる。 R^s が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有

するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0032】 R^s が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイドおよび3-フェニルウレイドが含まれる。 R^s が表すアルキルチオ基には置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基としては、炭素原子数が1～12のアルキルチオ基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。

【0033】 R^s が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。アリールチオ基としては、炭素原子数が6～12のアリールチオ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、イオン性親水性基が含まれる。アリールチオ基の例には、フェニルチオおよび*p*-トリルチオ基が含まれる。 R^s が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

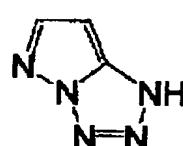
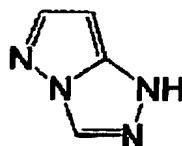
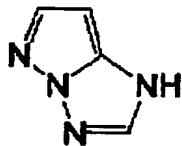
【0034】 R^s が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例にはアルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。 R^s が表す置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-*(2-ヒドロキシエチル)*スルファモイル基が含まれる。

【0035】 R^s が表すスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。 R^s が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。

【0036】 R^s が表すアルキルアミノ基には、置換基

を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノおよびジエチルアミノが含まれる。R⁸が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノおよび2-クロロアニリノが含まれる。

【0037】R⁸が表すイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基、および4級アンモニウムが含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。カルボキシル*



【0040】一般式(1)中、R⁴は複素環基の群1から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1～12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。群1に示す複素環基の中でも、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、およびイミダゾールが好ましい。

【0041】一般式(2)中、R⁶は、複素環基の群2から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1～12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基およびアシルアミノ基等が含まれ、アルキル基およびアリール基はさらに置換基を有していてもよい。群2に示す複素環基の中でも、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾールおよびベンゾオキサゾールが好ましい。

【0042】一般式(3)中、R¹⁰は、複素環基の群3から選ばれいづれかの置換されていてもよい複素環基を表す。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1～12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。群3に示す複

*基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0038】一般式(2)中、Z_aは、-N=、-NH-、または-C(R¹¹)=を表し、Z_bおよびZ_cは、各々独立して、-N=または-C(R¹¹)=を表し、R¹¹は水素原子または非金属置換基を表す。R¹¹が表す非金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基が好ましい。置換基の各々は、前記R¹が表す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。一般式(2)に含まれる2つの5員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

【0039】

【化13】

素環基の中でも、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾールおよびベンゾオキサゾールが好ましい。

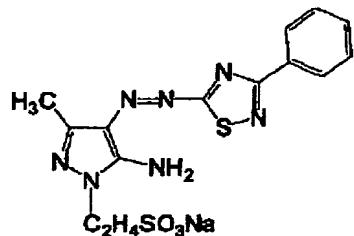
【0043】一般式(1)～(3)で表される水溶性染料は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を含む。一般式(1)～(3)中の、R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸およびR⁹がイオン性親水性基である水溶性染料の他、一般式(1)～(3)中の、R¹～R¹¹がさらにイオン性親水性基を置換基として有する水溶性染料が含まれる。この様に、水溶性染料は分子中にイオン性親水性基を有するので、水性媒体に対する溶解性または分散性が良好である。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基、および4級アンモニウムが含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。また、水溶性染料は、分子中に2種以上のイオン性親水性基を含んでいてもよく、2種以上のイオン性親水性基を含む場合は、カルボキシル基とスルホ基の組み合わせが好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)アンモニウムイオン、および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0044】以下に一般式(1)で表される水溶性染料の具体例(1-1～1-16)、一般式(2)で表される水溶性染料の具体例(2-1～2-20)、および一般式(3)で表される水溶性染料の具体例(3-1～3-12)を示すが、本発明に用いられる染料は下記の具体例に限定されるものではない。

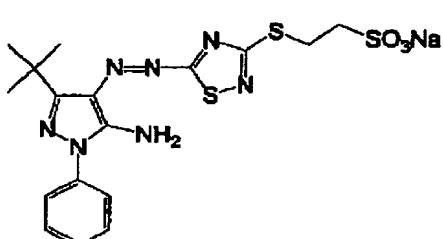
【0045】

* * 【化14】

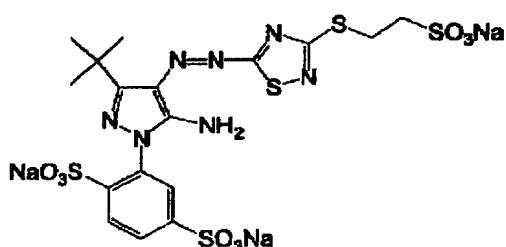
1-1



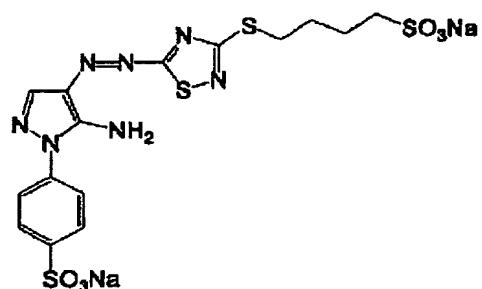
1-2



1-3



1-4



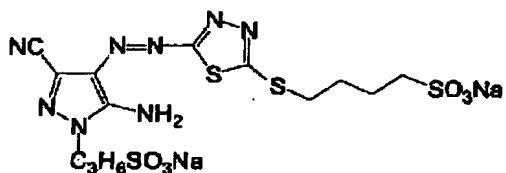
【0046】

【化15】

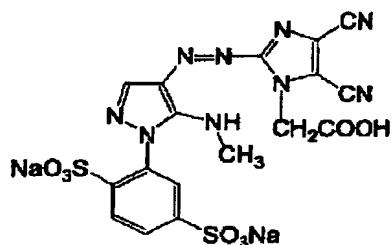
19

20

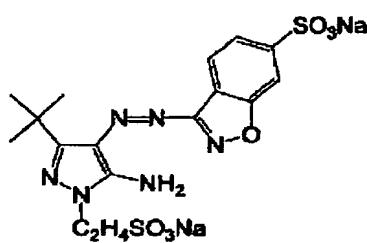
1-6



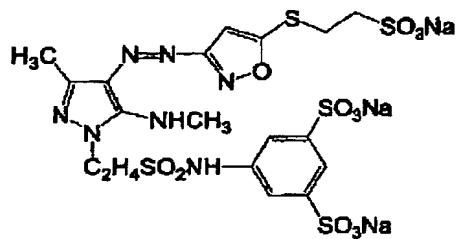
1-6



1-7



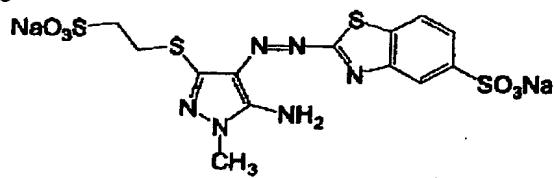
1-8



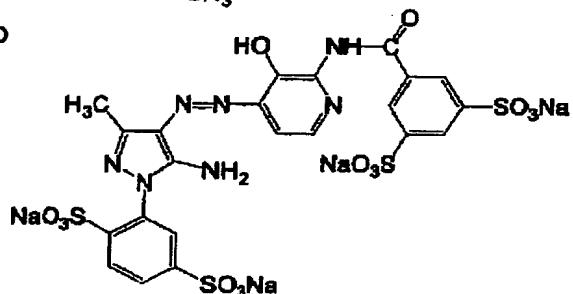
【0047】

【化16】

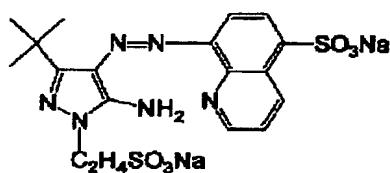
1-9



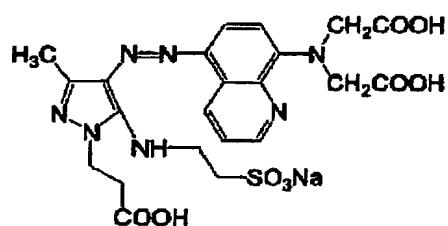
1-10



1-11



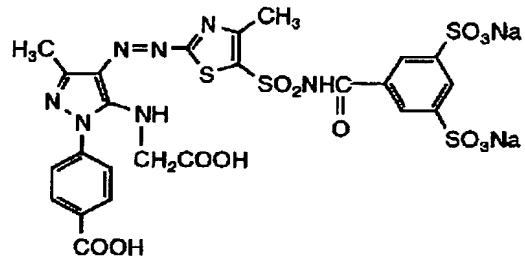
1-12



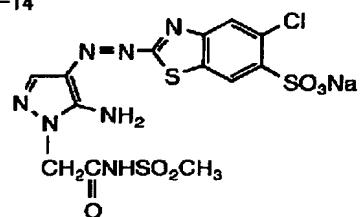
【0048】

30 【化17】

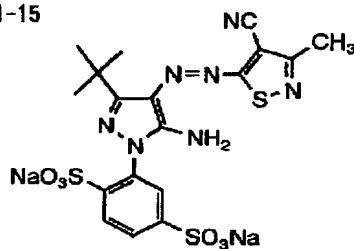
1-13



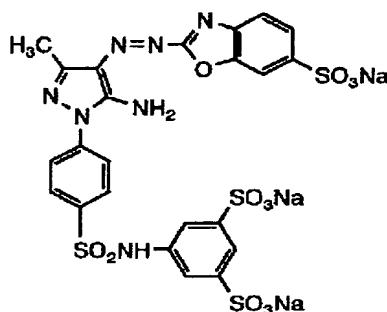
1-14



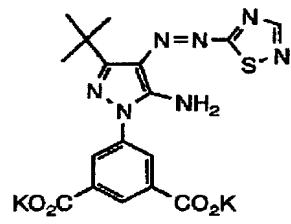
1-15



1-16



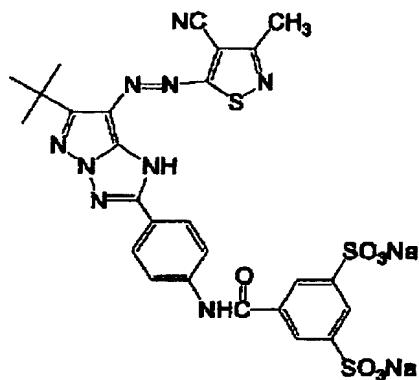
1-17



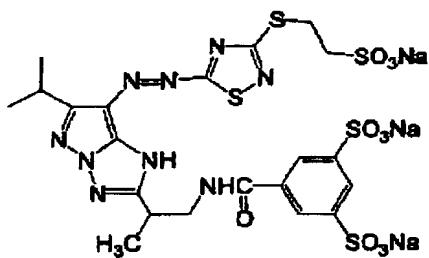
【0049】

【化18】

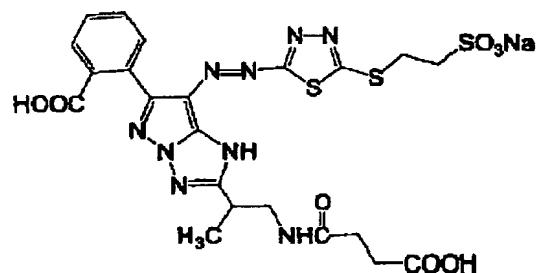
2-1



2-2



2-3



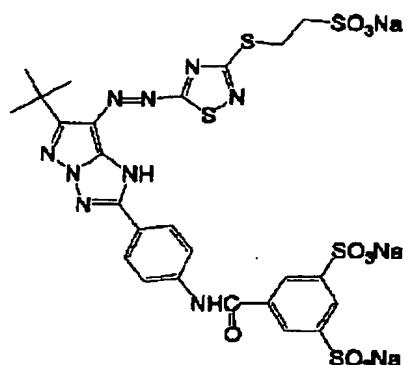
【0050】

【化19】

(15) 特開 2003-41162 (P 2003-41162 A)

2-4

27

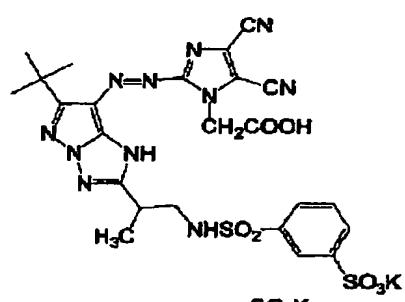


28

【0051】
【化20】

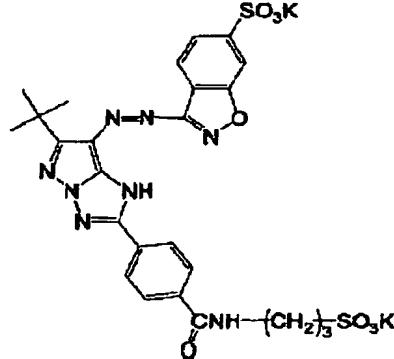
2-5

10



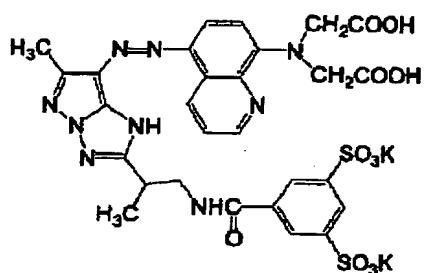
2-6

20

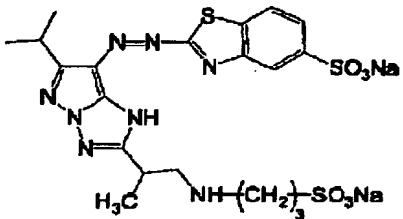


30

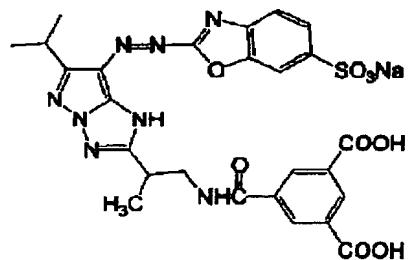
2-7



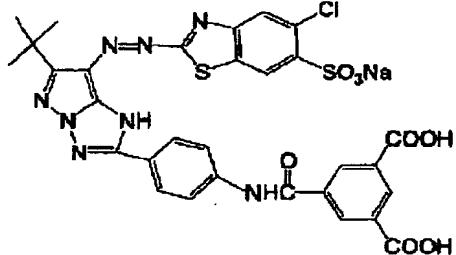
2-8



2-9



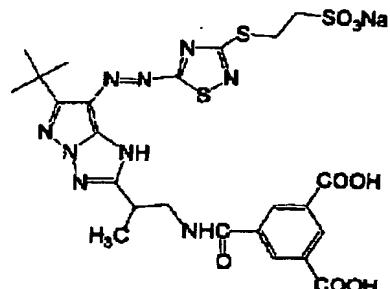
2-10



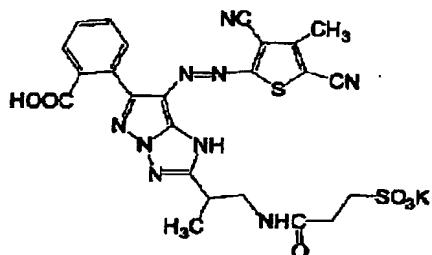
【0052】

【化21】

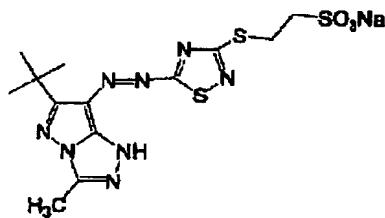
2-11



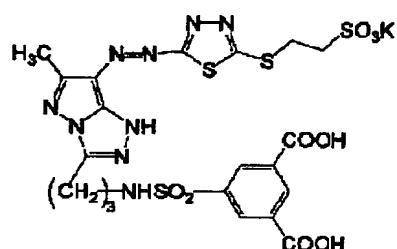
2-12



2-13



2-14

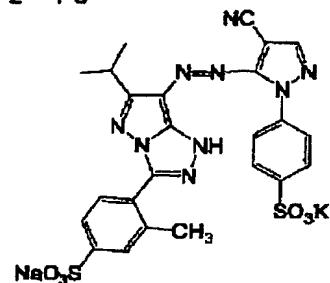


【0053】

【化22】

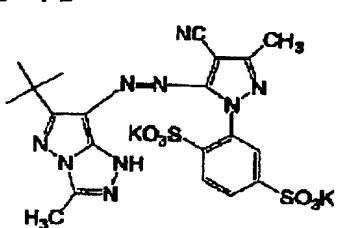
33

2-15

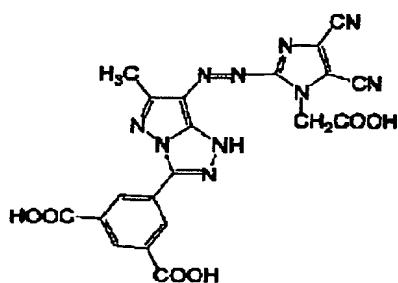


34

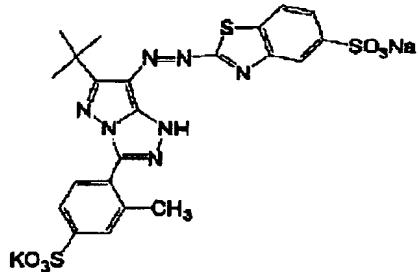
2-16



2-17



2-18

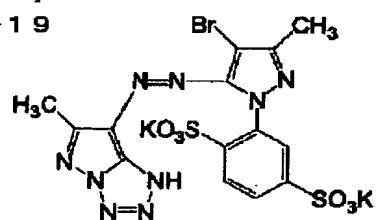


【0054】

【化23】

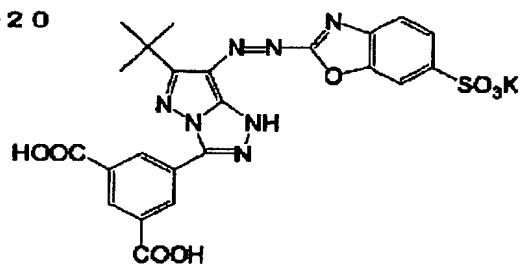
2-19

30



2-20

40



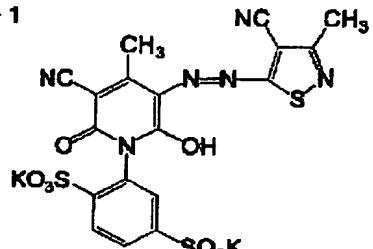
【0055】

【化24】

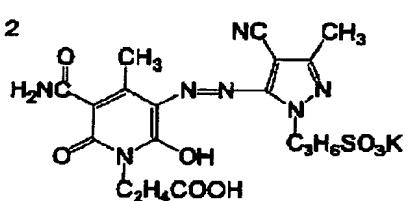
(19) 打開 2 0 0 3 - 4 1 1 6 2 (P 2 0 0 3 - 4 1 1 6 2 A)

35

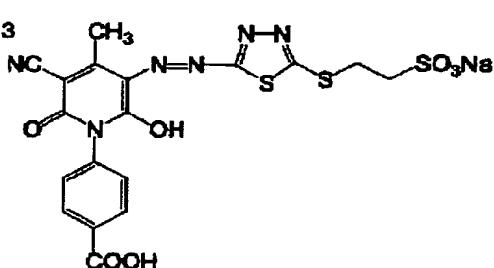
3 - 1



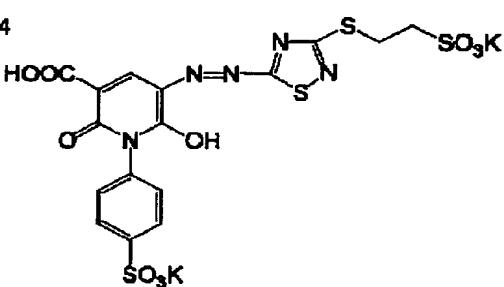
3 - 2



3 - 3



3 - 4

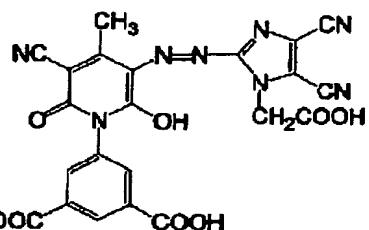


【0056】

【化25】

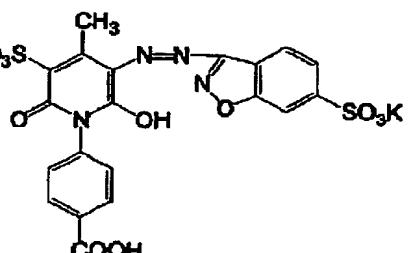
3-5

36



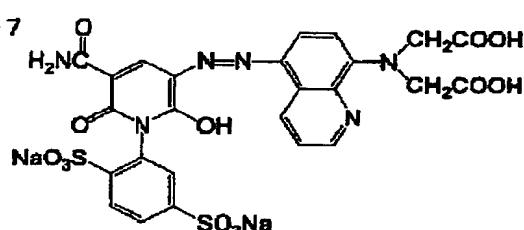
10

3 - 6



20

3-7

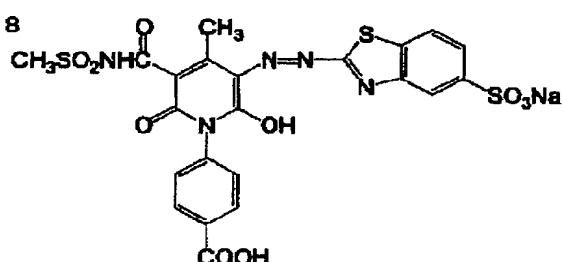


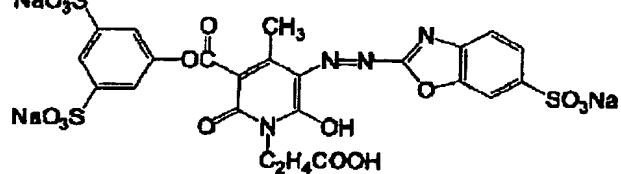
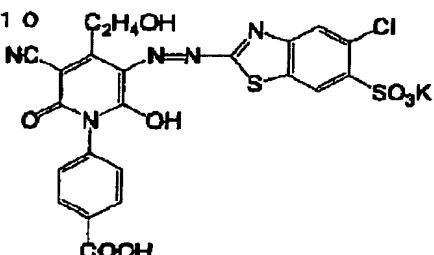
30

[0057]

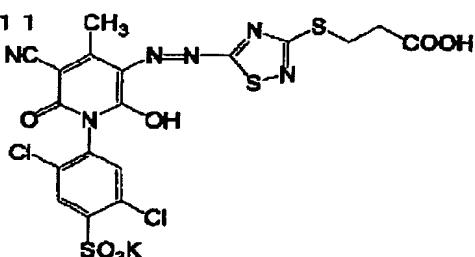
[化26]

3 - 8

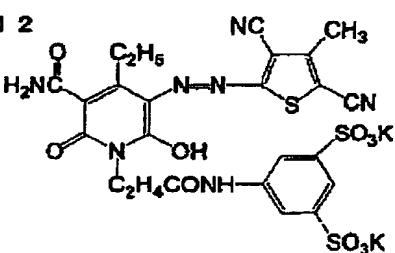


3-9 NaO_3S 3-10 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 

3-11



3-12



【0058】一般式(1)～(3)で表される水溶性染料は、ジアゾ成分とカプラー成分とのカップリング反応によって合成することができる。該水溶性染料は特願2001-15614号明細書に記載されている方法を用いて合成できる。

【0059】本発明のインク組成物100質量部中は、一般式(1)～(3)で表される水溶性染料(以下、単に「染料」ともいう)を0.2質量部以上20質量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、染料とともにフルカラーの画像を得るために色調を整えるために、他の染料を併用してもよい。併用することが出来る染料の例としては以下を挙げることが出来る。

【0060】イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチレン染料；例えばベンジリデン染料や

モノメチノキソノール染料等のようなメチル染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機カチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0061】マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチレン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料のようなメチル染料；ジフェニルメタン染料、トリフ

エニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0062】シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチレン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチレン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。また、ポリアゾ染料などのブッラク染料も使用することが出来る。

【0063】次に、本発明のインク組成物において乾燥防止剤あるいは浸透促進剤として働く一般式(I)で表される化合物について説明する。

一般式(I) : $R^7O (R^8O)_nH$

(式(I)中、 R^7 は炭素数1～4のアルキル基、 R^8 は炭素数2～3のアルキレン基、nは2～5の整数を表す。)

【0064】一般式(I)で表される化合物は水溶性有機溶媒であり、具体的には、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルが挙げられる。中でも、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましく、トリエチレングリコールモノブチルエーテルが特に好ましい。

【0065】一般式(I)で表される水溶性有機溶媒は、インク組成物中に1～70質量%含有させるのが好ましく、10～60質量%含有させるのがより好まし

い。

【0066】本発明のインク組成物は、水性媒体中に前記の着色剤、必要に応じて前記一般式(I)で表される化合物を溶解およびまたは分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて潤滑剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

【0067】一般式(I)で表される水溶性有機溶剤以外に、本発明において用いることができる水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が挙げられる。なお、これら水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

【0068】上記水混和性有機溶剤は、インク組成物に対して、好ましくは0.1質量%以上50質量%以下、より好ましくは1質量%以上50質量%以下の範囲で用いられる。

【0069】本発明のインク組成物をインクジェット記録用インクとして用いる場合には、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙により良く浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

【0070】本発明に使用される乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、

チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に1.0質量%以上50質量%以下含有することが好ましい。

【0071】本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10質量%以上含有すれば充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0072】本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0073】本発明で画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノ

ール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIの1ないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 151162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0074】本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オノンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。尚、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライド、四硝酸ペントエリスリトル、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライド、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

【0075】さらに本発明において、画像保存性や表面光沢性を改良する目的でポリマー微粒子分散物を用いることが出来る。これらの詳細については特願平2000-299465号に記載されている。本発明においてポリマー微粒子分散物を用いる場合、平均粒子サイズが1μm以下であることが好ましく、インク中のポリマー微粒子分散物の固形分含有率が0.05質量%以上30質量%以下であることが好ましい。

【0076】本発明に使用されるpH調整剤は、pH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事ができ、pHが4.5以上10.0以下となるように添加するのが好ましく、pHが6以上10.0以下となるよう添加するのがより好ましい。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。有機塩基としてはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニアなどが挙げられる。また、有機酸としては酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙

げられる。

【0077】本発明に使用される表面張力調整剤としてはノニオン、カチオン、アニオンあるいは両性界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホカハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることが出来、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることが出来る。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。本発明のインクの表面張力は、これらを使用してあるいは使用しないで、20mN/m以上60mN/m以下が好ましく、さらに好ましくは25mN/m以上45mN/m以下である。

【0078】本発明のインクの粘度は30mPa·s以下が好ましい。更に20mPa·s以下に調整することがより好ましいので、粘度を調製する目的で、粘度調整剤が使用されることがある。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」(技術情報協会、1999年)第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ(98増補)一材料の開発動向・展望調査一」(シーエムシー、1997年)162~174頁に記載されている。

【0079】また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッソ系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるれるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0080】本発明のインクは公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、同62-238783号公報、同10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同

10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成するのに用いることができる。

【0081】以下に本発明のインク組成物を用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み10μm以上250μm以下、坪量は10g/m²以上250g/m²以下が望ましい。

【0082】支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー)でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛)または色味付け染料(例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム)を添加することが好ましい。

【0083】支持体上に設けられるインキ受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリノン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。これらの顔料は2種以上を併用しても良い。

【0084】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カ

ゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0085】インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0086】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロロヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1質量%以上15質量%以下が好ましく、特に3質量%以上10質量%以下であることが好ましい。

【0087】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スペリ性改良剤あるい

は帶電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0088】硬膜剤としては、特開平1-161236号公報の222頁に記載されている材料等を用いることが出来る。

【0089】その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0090】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性結着剤、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0091】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0092】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについ

では、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる。

【0093】本発明のインク組成物は、インクジェットの記録方式に制限ではなく、公知の方式例えは静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブル*

(イエロー用インク液組成)

イエロー染料(1-1)

ジエチレングリコール

グリセリン

トリエチレングリコールモノブチルエーテル
(一般式(I)の水溶性溶剤)

トリエタノールアミン

ベンゾトリアゾール

PROXEL XL2

サーフィノール465

【0096】さらに着色剤、添加剤を変えることにより、シアンインク、ライトマゼンタインク、マゼンタインク、ライトシアンインク、ブラックインクを調製し、

*ジェット(登録商標)方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0094】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0095】実施例1

10 下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30~40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH水溶液(10mol/l)にてpH=9に調製し、平均孔径0.25μmのミクロフィルターで減圧濾過しイエロー用インク液を調製した。

14.7g/l

160g/l

150g/l

130g/l

0.8g/l

0.06g/l

2.5g/l

10g/l

表1に示すインクセット101を作製した。

【0097】

【表1】

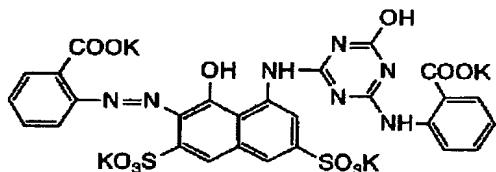
染料 (g/l)	ライト マゼンタ	マゼンタ	ライト シアン	シアン	イエロー	ブラック
A-1 7.5	A-1 30.0	A-2 8.75	A-2 35.0	1-1 14.7	A-5 20.0	A-6 20.0
シ*エチレン*リコール (g/l)	50	112	130	200	160	A-7 20.0
尿素 (g/l)	37	46	—	—	—	A-8 21.0
グリセリン (g/l)	130	130	150	180	150	120
トリエチレン*リコール モノ*チルエーテル (g/l)	130	140	180	140	180	—
シ*エチレン*リコール モノ*チルエーテル (g/l)	—	—	—	—	—	230
2-ヒドロトリトン (g/l)	—	—	—	—	—	81
サ-フィノール465 (g/l)	10	10	10	10	10	—
サ-フィノールSTG (g/l)	—	—	—	—	—	8.5
トリエチレン*アミン (g/l)	6.9	7.0	6.0	6.7	0.8	18.9
ペソノ*トリアセール (g/l)	0.08	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06
Proxel XL2 (g/l)	3.5	2.5	1.8	2.0	2.5	1.8

脱イオン水を加え、1リッターとする。

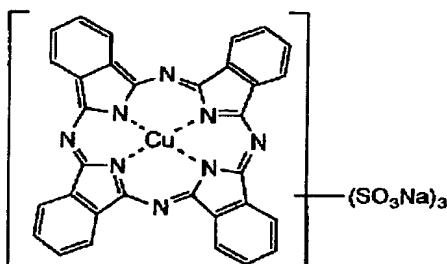
【0098】

* * 【化27】

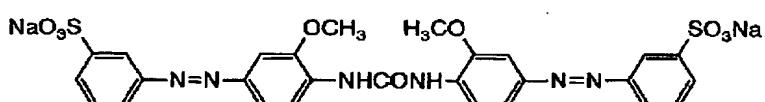
A-1



A-2



A-3

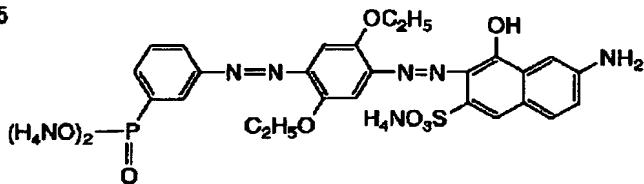


【0099】

【化28】

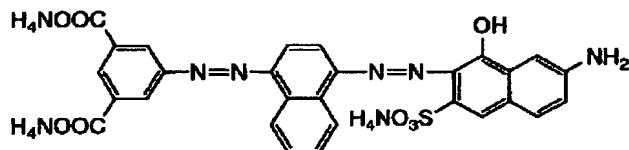
51

A-5

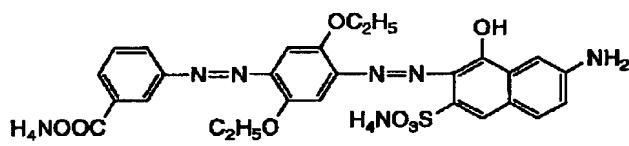


52

A-6



A-7



【0100】同様に染料およびトリエチレングリコールモノブチルエーテルを表2に従って変更し、インクセット102～108を作製した。トリエチレングリコールモノブチルエーテルおよびその代替の有機溶剤の添加量は全て13.0質量%になるようにした。染料種をA-3に変更した以外はインクセット101と同処方で比較用のインクセット109を作製した。また、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを除いた以外はインクセット101と同処方で比較用のインクセット110を作製した。

【0101】次にこれらのインクセット101～110をインクジェットプリンターPM670C (EPSON社製)のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フィルム(株)製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、以下の評価を行った。

【0102】1) 吐出安定性

カートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後、A4 20枚出力し、以下の基準で評価した。

A : 印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B : 印字の乱れのある出力が発生する

C : 印刷開始から終了まで印字の乱れあり

【0103】2) 細線の滲み

①イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて評価を行った。

○ : 滲みなし

△ : 少少滲んでいるが判読は可能

× : 滲みにより判読不可能

②ブラックについてはイエローインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による滲みの評価も行った。

○ : 滲みなし

△ : 少少滲んでいるが判読は可能

× : 滲みにより判読不可能

【0104】3) 乾燥速度

20 イエローのベタ画像印字サンプル上に被記録紙と同様の紙をのせて1秒押さえ、印字直後から裏移りしなくなるまでの時間を測定した。印字サンプル全体が完全に裏移りしなくなるまでの時間が5秒以内をA、5秒から30秒をB、30秒以上をCとして評価した。

【0105】4) 画像保存性 (光堅牢性および熱堅牢性)

イエローのベタ画像印字サンプルを作製し、以下の評価を行った。①は印字直後の画像濃度CiをX-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(8万5千ルックス)を10日照射した後、再び画像濃度Cfを測定し染料残存率Cf/Ci×100を求め評価を行った。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。②熱堅牢性については、80°C 15%RHの条件下に10日間、試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

40 ③は印字直後の画像濃度CiをX-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(8万5千ルックス)を10日照射した後、再び画像濃度Cfを測定し染料残存率Cf/Ci×100を求め評価を行った。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

【0106】5) 間欠吐出安定性

温度15°C、湿度20%環境下で、インク組成物を用いて一行印字を行った後、一定時間印字を休止し、その後印字を再開した。印字再開時の最初の1ドット目のドット抜けまたは飛行曲がりの有無を観察した。ドット抜けまたは飛行曲がりが観察されるまでの休止時間が60秒以上をA、10秒以上60秒未満をB、10秒未満をCとした。得られた結果を表2に示す。

【0107】

* * 【表2】

インクセット	染料	水溶性有機溶剤	吐出安定性	光堅牢性	熱堅牢性	乾燥性	細線の滲み①	細線の滲み②	間欠吐出安定性	備考
101	1-1	TEGmBE	A	A	A	A	○	○	A	本発明
102	1-2	TEGmBE	A	A	A	A	○	○	A	本発明
103	1-5	DEGmBE	A	A	A	A	○	○	A	本発明
104	2-1	DEGmBE	A	A	A	A	○	○	A	本発明
105	2-3	DEGmME	A	A	A	A	○	○	A	本発明
106	2-6	DEGmME	A	A	A	A	○	○	A	本発明
107	3-1	TEGmME	A	A	A	A	○	○	A	本発明
108	3-3	TEGmME	A	A	A	A	○	○	A	本発明
109	A-3	TEGmBE	A	B	B	B	△	△	B	比較
110	1-1	—	B	A	A	B	△	△	B	比較

TEGmBE : トリエチレングリコールモノブチルエーテル

DEGmBE : ジエチレングリコールモノブチルエーテル

DEGmME : ジエチレングリコールモノメチルエーテル

TEGmME : トリエチレングリコールモノメチルエーテル

【0108】表2に示される結果から以下のことが明らかである。20※安定性に劣る。

かである。本発明のインク組成物（インクセット101～108）は、吐出安定性、耐候性（光および熱堅牢性）、乾燥性のいずれにも優れ、細線の滲みもない画像が得られることが分かる。一方、一般式（1）～（3）で表される染料を用いないインク組成物（インクセット109）は、吐出安定性は良好であるが、耐候性（光および熱堅牢性）、乾燥性、滲みおよび間欠吐出安定性に劣る。一般式（1）で示される水溶性有機溶剤を用いないインク組成物（インクセット110）は、耐候性に優れているが、吐出安定性、乾燥性、滲みおよび間欠吐出※30

【0109】

【発明の効果】本発明のインク組成物は、取り扱い性・臭気・安全性等の点から有利な水性インクを用いており、吐出安定性および間欠吐出安定性が高く、色相、耐候性、画質に優れ、記録紙上でのインク乾燥速度が速い。従ってインクジェット記録用として優れる。本発明のインクジェット記録方法は、上記のインク組成物を用いているので、良好な記録紙上でのインク乾燥速度、吐出安定性および間欠吐出安定性の基で、優れた色相、耐候性および高画質の画像を与えることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC01

2H086 BA01 BA02 BA53 BA56 BA62
 4J039 BC05 BC07 BC12 BC13 BC16
 BC19 BC32 BC33 BC40 BC50
 BC51 BC53 BC54 BC55 BC65
 BE06 BE12 BE22 CA03 CA06
 EA10 EA34 EA44 GA24